

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013231450 **Image available**
WPI Acc No: 2000-403324/ 200035
XRAM Acc No: C00-122517
XRPX Acc No: N00-301991

Semiconductor base production for electronic device, involves etching porous layer of bonding base, and deaerating etching liquid during etching such that porous layer is removed

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000133558	A	20000512	JP 98300598	A	19981022	200035 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98300598 A 19981022

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000133558	A	10	H01L-021/02	

Abstract (Basic): JP 2000133558 A

NOVELTY - A base containing porous layer on its main surface is affixed to another base containing non-porous layer on its main surface. The porous layer of the base, is soaked in the etching liquid of etching tank. The etching liquid is deaerated during etching, and the porous layer is removed.

USE - For manufacturing semiconductor base used for electronic device.

ADVANTAGE - Prevents generation of air bubbles in etching liquid, by simultaneously deaerating the liquid during etching, thus degradation of etching velocity and etching efficiency are improved.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the model sectional view explaining semiconductor base production procedure.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133558

(P2000-133558A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl.
H 0 1 L 21/02

識別記号

F I
H 0 1 L 21/02

データベース (参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数43 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-300598

(22) 出願日 平成10年10月22日 (1998.10.22)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 坂口 清文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100065385

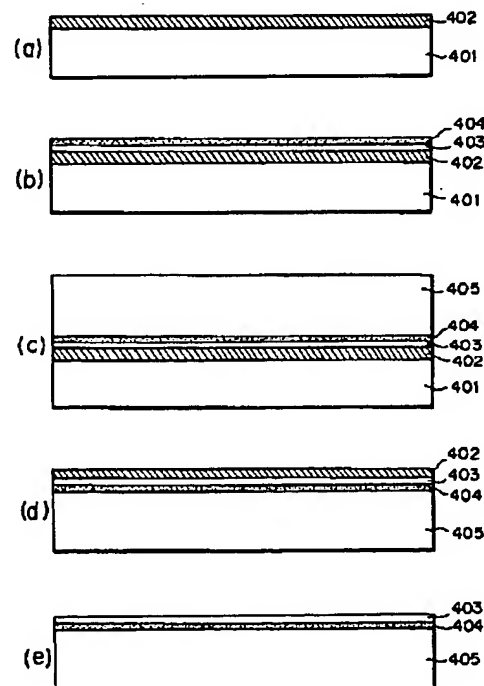
弁理士 山下 稔平

(54) 【発明の名称】 半導体基体の作製方法およびそれにより作製された基体

(57) 【要約】

【課題】 エッチング液中の反応生成物の気体が気泡となつて被エッチング基体の表面上に付着することを防止することにより、エッチング速度の劣化がなく、また、均一性の劣化もない、半導体基体の作製方法を提供する。

【解決手段】 貼り合わせ基体から多孔質層をエッチングすることにより半導体基体を作製する方法において、主面側に多孔質層402、及びその上に非多孔質層403を有する第1の基体を用意する工程 (a)、(b)、前記第1の基体の主面側と第2の基体405とを貼り合わせる工程 (c)、前記第2の基体405上に表出した多孔質層402をエッチング槽中のエッチング溶液中に浸して、エッチング中、該エッチング液を脱気しながら、前記多孔質層402をエッチングして除去する工程 (d)、(e)、を少なくとも有することを特徴とする半導体基体の作製方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 貼り合わせ基体から多孔質層をエッチングすることにより半導体基体を作製する方法において、

(a) 主面側に多孔質層、及びその上に非多孔質層を有する第1の基体を用意する工程、

(b) 前記第1の基体の主面側と第2の基体とを貼り合わせる工程、

(c) 前記第2の基体上に表出した多孔質層をエッチング槽中のエッチング溶液中に浸して、エッチング中、該エッチング液を脱気しながら、前記多孔質層をエッチングして除去する工程、を少なくとも有することを特徴とする半導体基体の作製方法。

【請求項2】 前記エッチング液を、エッチング槽外部に循環させ、該循環途中において脱気を行うことを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項3】 前記脱気は、中空糸ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて、該中空糸内を減圧状態にすることにより行うことを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項4】 前記脱気は、中空糸ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて、該中空糸内を気体が全く存在しない超純水で満たすことにより行うことを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項5】 前記気体は、化学反応において発生する反応副生物であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項6】 前記気体は、エッチング液に元々溶解している気体と、化学反応において発生する反応副生物と、であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項7】 前記エッチングは、超音波に代表される波動エネルギーを印加しながら行うことを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項8】 前記エッチング液の温度の揺らぎを、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内に制御することを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項9】 前記エッチング液は、ふっ酸系反応液であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項10】 前記エッチング液中に界面活性剤を添加することを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項11】 前記界面活性剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項10に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項12】 前記エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項13】 前記エッチング液は、ふっ酸と界面活性剤との混合液であることを特徴とする請求項1に記載

の半導体基体の作製方法。

【請求項14】 前記エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項15】 前記エッチング液中に、緩衝剤を添加することを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項16】 前記緩衝剤は、弗化アンモニウムであることを特徴とする請求項15に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項17】 前記第1の基体は、単結晶Siであることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項18】 前記多孔質層は、陽極化成により形成されることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項19】 前記非多孔質層は、単結晶Si層であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項20】 前記非多孔質層は、表面に酸化膜を形成した単結晶Si層であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項21】 前記単結晶Si層は、エピタキシャル成長により形成されることを特徴とする請求項17に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項22】 前記多孔質層は、希ガス、窒素、水素をイオン注入することによって、第1の基体内部に形成されることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項23】 前記イオン注入の前又は後に、前記第1の基体の主面側に単結晶Siをエピタキシャル成長させ、その表面にSiO₂層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項22に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項24】 前記第2の基体は、単結晶Si基体であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項25】 前記第2の基体は、単結晶Siの少なくとも貼り合わせる面にSiO₂層を形成した基体であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項26】 前記第2の基体は、光透過性基体であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項27】 前記貼り合わせ工程は、前記第1の基体と第2の基体とを密着させることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項28】 前記貼り合わせ工程は、さらに、熱処理、陽極接合、加圧のうちの少なくとも1つによって、貼り合わせ強度を高める過程を含むことを特徴とする請求項27に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項29】 前記多孔質層のエッチング除去後に表面平坦化工程を行うことを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項30】 前記表面平坦化は、研磨である請求項29に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項31】 前記表面平坦化は、水素を含む還元性雰囲気中での熱処理によりなされる請求項29に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項32】 前記第1の基体の裏面側を研削、研磨、エッチングのいずれかの方法で除去し前記多孔質層を表出させることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項33】 前記多孔質層中、あるいは多孔質層と非多孔質層との界面、あるいは多孔質層と第1の基体の裏面側部分との界面において分離することによって前記多孔質を表出させることを特徴とする請求項1に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項34】 前記分離方法は、加圧、引っ張り、せん断、楔挿入、多孔質層エッジ部の酸化、波動エネルギー印加、加熱、高圧流体の吹き付けの、いずれか、あるいはその組み合わせにより達成されることを特徴とする請求項33に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項35】 前記分離した第1の基体を、再利用する為に表面処理することを特徴とする請求項33に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項36】 前記表面処理は、少なくとも洗浄工程を含む工程であることを特徴とする請求項35に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項37】 前記表面処理は、少なくとも多孔質層の除去を含む工程であることを特徴とする請求項35に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項38】 前記表面処理は、少なくとも表面平坦化を含む工程であることを特徴とする請求項35に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項39】 前記多孔質層の除去工程は、化学エッチングであることを特徴とする請求項37に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項40】 前記多孔質層の除去工程は、研磨工程であることを特徴とする請求項37に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項41】 前記表面平坦化は、研磨であることを特徴とする請求項38に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項42】 前記表面平坦化は、水素を含む雰囲気中での熱処理によりなされることを特徴とする請求項38に記載の半導体基体の作製方法。

【請求項43】 請求項1～42のいずれかに記載の方法で作製された半導体基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体基体の作製

方法に関し、更に詳しくは、誘電体分離あるいは、絶縁物上の単結晶半導体、Si基板上の単結晶化合物半導体の作製方法、さらに単結晶半導体層に作成される電子デバイス、集積回路に適する半導体基板の作製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 多孔質Siのエッチングは、SOIの作製方法であるウエハを貼り合わせてエピタキシャル層を移設する方法における工程の一部として利用されている。

【0003】 この工程は、多孔質Si層上にエピタキシャル層を形成し、これを他の基板に貼り合せて、多孔質Siを研削により表出させてから多孔質Si層を、特開平6-342784号公報に開示されているように選択的にエッチングする。多孔質Siのエッチングは、特開平6-342784号公報に開示されている様に、エッチング溶液に浸すのみであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 溶液中の化学反応において、化学反応の高効率化、高速化、均一化を阻害する現象として、反応生成物がある。反応に寄与する物質以外の物質が、その目的の反応によって生成されると、その反応生成物によって化学反応が阻害される。特に、エッチング工程での反応生成気体の場合、非常に厄介である。反応気体がエッチングされる部材の表面で生成されて、その気体が表面に付着してしまうとエッチングを阻害して、エッチングの均一性を劣化してしまう。付着しないまでも、反応気体が生成した瞬間には反応は多少なりとも阻害されるわけで、均一性を落とす原因になる。

【0005】 特開平6-342784号公報に記載されているように、反応気体の付着を防止するためには、界面活性剤としてアルコールを添加したり、攪拌したりすることが必要であった。

【0006】 しかしこれでは、多孔質Siの様に実質の反応表面がおよそ $200\text{m}^2/\text{cm}^3$ も有る様な場合には、反応生成気体の発生量が尋常ではなく、エッチングのより均一化の妨げになる。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】 本発明の多孔質層のエッチング方法は、貼り合わせ基体から多孔質層をエッチングすることにより半導体基体を作製する方法において、(a)主面側に多孔質層、及びその上に非多孔質層を有する第1の基体を用意する工程、(b)前記第1の基体の主面側と第2の基体とを貼り合わせる工程、(c)前記第2の基体上に表出した多孔質層をエッチング槽中のエッチング溶液中に浸して、エッチング中、該エッチング液を脱気しながら、前記多孔質層をエッチングして除去する工程、を少なくとも有することを特徴とする。

【0008】 本発明によれば、好ましくは、溶解してい

る気体の濃度を夫々飽和溶解度より低い値、具体的には、その1/10以下に制御できる。

【0009】さらに、絶対値としては、溶解している気体の濃度を夫々2ppm以下に抑制できる。

【0010】これにより、反応表面近傍において、局所的に気体となる物質が多量に発生しても、速やかにエッチング液に溶け込み、泡として発生し難くなる。

【0011】反応表面や、液/気体界面付近では、それぞれ反応性気体やその大気から液中へ気体が溶解してその付近は、溶液を脱気しても飽和溶解度に達しやすい。

【0012】反応生成物は、液中へ溶解できずに気泡となり表面に付着することになる。従って、全体を飽和溶解度からかなり低い状態にしていないと局所的な気体の溶解を許容できなくなる。

【0013】また、気体は例えば、 SiF_4 、 H_2 、 NH_3 のように化学反応において発生する反応副生物である。

【0014】また、気体は、エッチング液に元々溶解している気体成分と化学反応において発生する反応副生物成分とからなる。この場合には、エッチング工程前に予め脱気して元々溶解している気体を除去しておくことが望ましい。

【0015】また、エッチング槽内の反応液を大気から隔離することが好ましい。これは大気中から溶液への気体の溶解を防止する。

【0016】また、多孔質Siの選択エッチングには、半導体プロセス上、以下に示すようなエッチング液が好ましい。

【0017】エッチング液はふっ酸系反応液であることを特徴とする。

【0018】エッチング液中に界面活性剤を添加することを特徴とする。

【0019】界面活性剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールであることを特徴とする。

【0020】エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液である。

【0021】エッチング液は、ふっ酸と界面活性剤との混合液である。

【0022】エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液である。

【0023】エッチング液は、ふっ酸と硝酸と界面活性剤との混合液であってもよい。

【0024】エッチング液中に、PHを調整し、エッチング速度の変動を抑える為に、緩衝剤を添加することを特徴とする。

【0025】緩衝剤は、非化アンモニウムであることを特徴とする。

【0026】また、エッチング液をエッチング槽外部に循環させ、循環途中において脱気を行うことが好ましい。反応生成物は発生と同時に反応表面から除去される

ことが有効である。このためエッチング溶液を循環しておくことにより、反応生成物をエッチングに作用しない領域へ効率よく排除することができる。

【0027】また、脱気は、以下のような方法のどれを用いても構わない。

【0028】脱気は、中空糸ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空糸内をポンプにより減圧状態にすることにより行う。

【0029】脱気は、中空糸ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空糸内を気体が全く存在しない超純水で満たすことにより行う。

【0030】また、エッチング液の温度の揺らぎを $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に制御することによって、更にエッチングの均一性や再現性を向上できる。

【0031】エッチング液の温度のゆらぎは、

- ・面内のエッチングばらつき、
- ・基板間のエッチング時間のばらつき、

につながる。

【0032】市販の温調器により、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ は、十分調整範囲内である。

【0033】本発明によれば、エッチング溶液中に溶解している気体の濃度をエッチング中、常時飽和溶解度より低い値に制御しながら多孔質Siのエッチングを行うため、反応生成物の気体が気泡となって多孔質表面上に付着することがなくなるため、エッチング速度の劣化がなくなり、また、均一性の劣化もなくなる。

【0034】また、本発明によれば、脱気により、気泡の発生が無くなり、超音波の伝達効率が向上し、超音波を有効にウエハに印加できる。また、同じ効力を低パワーの超音波で得ることができるので、超音波の寿命を延ばしたり、あるいは超音波自体の規模を最初から小さくできる。

【0035】

【発明の実施の形態】〔実施形態1〕図3は、本実施形態の半導体基体の作製工程を示す模式的断面図である。

【0036】まず、第1のSi単結晶基板401を用意して、主表面層に多孔質Si層402を形成する(図3(a))。多孔質Si表面に少なくとも1層の非多孔質層403を形成する(図3(b))。非多孔質薄膜403は、単結晶Si、多結晶Si、非晶質Si、あるいは、金属膜、化合物半導体薄膜、超伝導薄膜などの中から任意に選ばれる。あるいは、MOSFET等の素子構造を形成してしまっても構わない。さらに、最表面層に SiO_2 404を形成しておいた方が、貼合わせ界面の界面単位を活性層から離すことが出来るという意味でもよい。こうして、基体を用意する。

【0037】図3(c)に示すように、第2の基板405と SiO_2 404の表面とを室温で密着させる。その後、陽極接合、加圧、あるいは必要に応じて熱処理、あるいはこれらの組み合わせにより貼合わせを強固にして

もよい。

【0038】単結晶Siを堆積した場合には、単結晶Siの表面には熱酸化等の方法で酸化Siを形成したのち貼り合わせることが好ましい。また、第2の基板は、Si、Si基板上に酸化Si膜を形成したもの、石英等の光透過性基板、サファイアなどから選択することができるが、これに限定されるものではなく、貼り合わせに供される面が十分に平坦で有れば構わない。図3は絶縁層404を介して貼り合わせた様子を示してあるが、非多孔質薄膜403がSiでない場合、あるいは第2の基板がSiでない場合には絶縁層404はなくてもよい。

【0039】貼り合わせに際して絶縁性の薄板をはさみ3枚重ねて貼り合わせることも可能である。

【0040】その後、多孔質Si層を境にして第1のSi基板401の裏面側部分を第2の基板上から除去する(図3(d))。除去方法は、研削、研磨あるいはエッチング等により除去する方法と、多孔質Siを介して貼り合わせウエハを分割する方法がある。

【0041】次に、表出した多孔質Si層402を選択的にエッチングして除去する。そのため、多孔質Si層402が表出した第2の基板を多孔質Siのエッチング液の入ったエッチング槽に入れる。ウエハは完全にエッチング液中に沈める。超音波を印加し、多孔質Si層をエッチングする。これは、例えば、後述する図1、2および図3に示すような装置構成でエッチングを行う。

【0042】エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液、ふっ酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液、界面活性剤は例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールである。

【0043】エッチング液中に、緩衝剤を添加してもよい。緩衝剤は、例えば、フ化アンモニウムである。

【0044】エッチング中、エッチング表面からの気泡の発生はほとんど無く、エッチングは効率よく、均一に行われた。

【0045】多孔質Si層402のみをエッチングして第2の基板上に予め第1の基板の多孔質上に形成した膜を残存させる。上記詳述したように、多孔質Siの膨大な表面積により通常のSiのエッチング液でも選択的に多孔質Siのみをエッチングすることが可能である。

【0046】化合物半導体層を多孔質上に形成している場合には化合物半導体に対してSiのエッチング速度の速いエッチング液を用いて、多孔質Si層402のみを化学エッチングして第2の基板405上に薄膜化した単結晶化合物半導体層403を残存させ形成する。

【0047】図3(e)には、本発明で得られる半導体基板が示される。第2の基板405上に非多孔質薄膜、例えば単結晶Si薄膜403が平坦に、しかも均一に薄膜化されて、ウエハ全域に、大面積に形成される。第2の基板405として絶縁性基板を用いれば、こうして得

られた半導体基板は、絶縁分離された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0048】図1に、本発明で使用される多孔質エッチング装置の全体像を示す。装置構成は、エッチング処理槽101にはエッチング液113が満たされており、更に好ましくは槽の4辺にオーバーフロー槽102が設けられている。また、槽は密閉式のふた103で外部の大気からは隔離されている。ここには図示しないが、もちろんウエハ104やあるいはウエハ保持具105を取出す際には、密閉のふた103は開くことができる。ウエハ保持具105と循環供給口107とは整流板106で大まかに分離されており、供給されるエッチング液113は、整流板106を通して、ウエハ104に供給される。整流板106は多数のウエハ104に均一にエッチング液113が供給される様に、整流孔が設けられている。

【0049】エッチング液113は、エッチング槽101からオーバーフローしてオーバーフロー槽102に流れ出て、そこから循環用ポンプ109で循環ライン108を通して再度供給される。循環ライン108の途中には、エッチング液の温度調整用の冷熱器111があり、エッチング液温はほぼ一定に保たれ、エッチングの均一性に寄与する。

【0050】溶解度、温度を測定し、その温度での飽和溶解度から現溶解度が決めた設定値(例えば、1/10)より低いか高いかをフィードバックし、高ければ脱気装置を動かし、低ければ止める、という様な自動制御を行なうことも好ましいものである。

【0051】さらに、薬液用フィルターによりエッチング液内のパーティクル除去に有効に作用する。

【0052】エッチング槽101は、超音波槽114内に配置されており、超音波槽114内の超音波振動子115からの超音波エネルギーを超音波槽114内の伝達媒体116(通常は水)を通じてエッチング槽→エッチング液→ウエハへと伝達される。ここには示さないが、超音波槽内の伝達媒体116(通常は水)を脱気しておくことで超音波の伝達効率が向上する。

【0053】また、ウエハを回転あるいは揺動させる機構を配していると循環エッチング液のウエハ面内、ウエハ間への供給される程度が均一化されることになる。

【0054】脱気装置110は、循環ライン108の途中に配置され、ここで、エッチング液中の溶存ガスを除去する。

【0055】多孔質層の表出したウエハは、ウエハ保持具105(一般的には、ウエハキャリア)にセットされ、エッチング液内に沈められ、エッチングが行われる。

【0056】脱気装置110の詳細は、図2に示す様である。図2に示すように、エッチング液は入り口301から配水管302へ注入され、中央の配水管から外へし

み出し中空糸303の隙間を通して集水管304に集まり、出口305から排出される。この間に中空糸内へエッチング液に溶存している気体が移動し、脱気が行われる。中空糸内は、真空ポンプで、真空口306から真空に排気されている場合や、気体が全く存在しない超純水を入口307から出口306へ通しておく場合がある。

【0057】また、エッチング槽中のエッチング溶液中に溶解している気体の濃度は、エッチング中、常時飽和溶解度より低い値に制御しながら、前記多孔質層をエッチングして除去する。このようにすることにより、エッチング中に気体が発生しても、溶液中に溶け込むため、気泡が発生することが少なく、従来のように、被エッチング基体の表面に気泡が付着することにより生じる、エッチングに対する悪影響を防止することができる。

【0058】また、このように、飽和溶解度以下に制御する手段として、上述した脱気装置を用いて、エッチング溶液中に溶解している気体を脱気する。

【0059】また、溶解している気体の濃度は、飽和溶解度の1/10以下に制御することが好ましい。1/10以下とすることにより、エッチング中に大量の気体が発生しても、確実に溶液中に溶け込ませる余裕を持たせることができる。

【0060】また、溶解している気体の濃度は、少なくともエッチング表面近傍は、2ppm以下に制御することが好ましい。

【0061】また、エッチング液の温度の揺らぎを、±0.5℃以内に制御することを特徴とし、これにより、溶解度の制御も正確で容易になる。

【0062】また、このようなエッチングを行なうため、上記溶解度、及び温度の測定装置を備え、更に、自動的に制御するためのコンピュータと、この制御ソフトウェア、及び、コンピュータで制御される脱気装置の制御手段を用いると良い。

【0063】【実施形態2】図4に示すように、貼り合

電流密度：7 (mA・cm⁻²)

陽極化成溶液：HF：H₂O：C₂H₅OH=1：1：1

時間：11 (min)

多孔質Siの厚み：12 (μm)

この基板を酸素雰囲気中400℃で1時間酸化した。この酸化により多孔質Siの孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。多孔質Si上にCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により単結晶Siを0.30μmエピタキシャル成長した。成長条件は以下の通りである。

【0072】

ソースガス：SiH₄ Cl₂ /H₂

ガス流量：0.5/180 l/min

ガス圧力：80 Torr

温度：950℃

成長速度：0.3 μm/min

せた基板を、多孔質402を介して、あるいは界面で分離することにより、多孔質層402を表出させる。第2の基板405側は、実施形態1 (図1) と同様に処理される。

【0064】第1の基板401側は、残留多孔質Si 402があれば、それを除去して (図4 (d), (e))、さらに表面平坦性が許容できないほど荒れている場合には、表面平坦化を行った後、再使用できる。再使用先は、第1の基板、第2の基板、あるいは、他の目的の基板が可能である。

【0065】【実施形態3】図3および図4の (b) の構造を形成する方法として上記の他に以下のような方法がある。

【0066】(手段1) 第1の基板の表面を酸化して、その後、表面には単結晶Si層が残存する様な注入条件で、H⁺、He⁺、あるいは不活性ガスをイオン注入し、内部にバブル層 (多孔質層) を形成する。

【0067】(手段2) 第1の基板にまずエピタキシャル層を形成し、その後その表面を酸化して、それから表面には単結晶Si層が残存する様な注入条件で、H⁺、He⁺、あるいは不活性ガスをイオン注入し、内部にバブル層 (多孔質層) を形成する。表面に残存する単結晶Si層は、初めに形成したエピタキシャル膜である。

【0068】(手段3) 第1の基板の表面を酸化して、その後、表面には単結晶Si層が残存する様な注入条件で、H⁺、He⁺、あるいは不活性ガスをイオン注入し、内部にバブル層 (多孔質層) を形成する。その後表面酸化膜を除去してから、エピタキシャル層を形成する。再び、表面に酸化膜を形成する。

【0069】

【実施例】(実施例1) 第1の単結晶Si基板の表面層をHF溶液中において陽極化成を行った。

【0070】陽極化成条件は以下の通りであった。

【0071】

さらに、このエピタキシャルSi層表面に熱酸化により200nmのSiO₂層を形成した。

【0073】該SiO₂層表面と別に用意したSi基板 (第2の基板) の表面とを貼り合わせた。

【0074】その後、第1の基板を除去して、多孔質Siをウエハ全面に表出させた。

【0075】該多孔質Siが表出したウエハを、図1に示すような装置に、エッチング液中に完全に沈める様にセットして、ふっ酸、過酸化水素水、純水の混合液中でエッチング液の脱気をしながら、ウエハを自転させながら、0.25MHz付近の超音波を印加して、ウエハ表面の多孔質Siをエッチングした。

【0076】これにより、エッチングによる反応生成気体が気泡にならずに済み、多孔質Siを均一に、約0.67 μm /分程度のエッチングレートで除去できた。

【0077】ふっ酸、過酸化水素水、純水の混合液は、多孔質Siのエッチング液であるが、脱気することにより、エッチング速度を増速でき、上記したような多孔質Siの崩壊を面内、ウエハ間で均一に促進でき、 $\pm 5\%$ 以下に均一化できた。

【0078】単結晶Siは、エッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされ、完全に除去された。

【0079】非多孔質Si単結晶の該エッチング液に対するエッチング速度は、極めて低く、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム程度)は実用上無視できる膜厚減少である。

【0080】すなわち、Si酸化膜上に0.2 μm の厚みを持った単結晶Si層が形成できた。形成された単結晶Si層の膜厚を面内全面について100点を測定したところ、膜厚の均一性は $201\text{nm} \pm 4\text{nm}$ であった。

【0081】さらに水素中で1100 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を1時間施した。表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、

電流密度: 7 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

陽極化成溶液: $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$

時間: 5 (min)

多孔質Siの厚み: 5.5 (μm)

さらに

電流密度: 21 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

陽極化成溶液: $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$

時間: 20 (sec)

多孔質Siの厚み: 0.5 (μm)

多孔質の多層構造は、この条件に限られず、厚さ、電流値、多孔度、層数、等、さまざまな条件で可能である。

【0090】この基板を酸素雰囲気中400 $^{\circ}\text{C}$ で1時間酸化した。この酸化により多孔質Siの孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。多孔質Si上にCVD法により単結晶Siを0.15 μm エピタキシャル成長した。成長条件は以下の通りである。

【0091】

ソースガス: $\text{SiH}_4 : \text{Cl}_2 / \text{H}_2$

ガス流量: 0.5/180 l/min

ガス圧力: 80 Torr

温度: 950 $^{\circ}\text{C}$

成長速度: 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$

さらに、このエピタキシャルSi層表面に熱酸化により100nmの SiO_2 層を形成した。

【0092】該 SiO_2 層表面と別に用意したSi基板(第2の基板)の表面とを貼り合わせた。

【0093】その後、多孔質Si層を介して貼り合わせウエハの側面にウォータージェットを吹き付けてウエハ

ろ、5 μm 角の領域での平均2乗粗さはおおよそ0.2nmで通常市販されているSiウエハと同等であった。

【0082】表面平坦化は水素中での熱処理でなくても研磨によっても可能である。

【0083】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

【0084】酸化膜は、エピタキシャル層表面でなく、第2の基板表面に形成しても、あるいは、その両者に形成しても同様の結果が得られた。

【0085】また、第2の基板として石英等の光透過性ウエハを用いても、本実施例は、同様に実施できた。ただし、石英とSi層との熱膨張係数の差により単結晶Si層にスリップがはいるため、水素中1100 $^{\circ}\text{C}$ での熱処理は、温度を1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下に下げた行った。

【0086】エッチングの際に脱気しなかった場合は、エッチングレートが4分の3程度に低下し均一性も低かった。

【0087】(実施例2)第1の単結晶Si基板の表面層をHF溶液中において陽極化成を行った。

【0088】陽極化成条件は以下の通りであった。

【0089】

を2分割し、第2の基板側に、多孔質Siをウエハ全面に表出させた。この条件では、多孔質層の形成時に電流を変えた境界で分離する。多孔質の形成条件により、分離位置は変えることが可能である。分割方法は、上述した方法以外にも機械的に引っ張る、ねじる、加圧する、楔をいれる、端面から酸化して剥がす、熱応力を利用する、超音波をあてる、高圧流体を挿入する等の中から選ばれる。

【0094】該多孔質Siが表出したウエハを、図1に示すような装置に、エッチング液中に完全に沈める様にセットして、ふっ酸、過酸化水素水、純水の混合液中でエッチング液の脱気をしながら、ウエハを自転させながら、0.25MHz付近の超音波を印加して、ウエハ表面の多孔質Siをエッチングする。これにより、エッチングによる反応生成気体が気泡にならずに済み、多孔質Siを均一に除去できた。

【0095】ふっ酸、過酸化水素水、純水の混合液は、多孔質Siのエッチング液であるが、脱気することにより、エッチング速度を増速でき、上記したような多孔質

Siの崩壊を面内、ウエハ間で均一に促進でき、±5%以下に均一化できた。

【0096】図2の様な装置においても、同様の結果が得られた。

【0097】単結晶Siはエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされ、完全に除去された。

【0098】非多孔質Si単結晶の該エッチング液に対するエッチング速度は、極めて低く、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム程度)は実用上無視できる膜厚減少である。

【0099】すなわち、Si酸化膜上に0.1μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。形成された単結晶Si層の膜厚を面内全面について100点を測定したところ、膜厚の均一性は101nm±3nmであった。

【0100】さらに水素中で1100℃で熱処理を1時間施した。表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、5μm角の領域での平均2乗粗さはおよそ0.2nmで通常市販されているSiウエハと同等であった。

【0101】表面平坦化は水素中での熱処理でなくても研磨によっても可能である。

【0102】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

【0103】酸化膜は、エピタキシャル層表面でなく、第2の基板表面に形成しても、あるいは、その両者に形成しても同様の結果が得られた。

【0104】また、第2の基板として石英等の光透過性ウエハを用いても、本実施例は、同様に実施できた。ただし、石英とSi層との熱膨張係数の差により単結晶Si層にスリップが入るため、水素中1100℃での熱処理は、温度を1000℃以下に下げた行った。

【0105】同時に第1の基板側に残った多孔質Siもその後、本実施例と同様にして選択エッチングする。その後、水素アニール、あるいは表面研磨等の表面処理を施して再び第1の基板あるいは第2の基板として再利用することができた。

【0106】〈実施例3〉第1の基板の表面を酸化して、その後、H⁺を70keVで5×10¹⁶cm⁻²イオン注入した。内部にバブル層(多孔質層)が形成された。

【0107】因に、これ以外の方法でも良い。例えば、第1の基板にまずエピタキシャル層を形成し、その後その表面を酸化して、それからH⁺を70keVで5×10¹⁶cm⁻²イオン注入し、内部にバブル層(多孔質層)が形成する方法である。この場合、表面に残存する単結晶Si層は、初めに形成したエピタキシャル膜である。

【0108】あるいは、第1の基板の表面を酸化して、その後、H⁺を70keVで5×10¹⁶cm⁻²イオン注

入し、内部にバブル層(多孔質層)が形成し、その後、表面酸化膜を除去してから、エピタキシャル層を形成し、再び、表面に酸化膜を形成する方法でも良い。

【0109】こうして、第1の基板表面に最表面から、酸化膜層、単結晶Si層、多孔質(バブル)層を形成した後、該SiO₂層表面と別に用意したSi基板(第2の基板)の表面とを貼り合わせた。

【0110】その後、多孔質Si層を介して貼り合わせウエハをウォータージェットにより2分割し、第2の基板側に、多孔質Siをウエハ全面に表出させた。この条件では、多孔質層の形成時に電流を変えた境界で分離する。多孔質の形成条件により、分離位置は変えることが可能である。分割方法は、ウォータージェット以外に、機械的に引っ張る、ねじる、加圧する、楔をいれる、端面から酸化して剥がす、熱応力を利用する、超音波をあてる、高圧流体を挿入する等の中から選べる。

【0111】該多孔質Siが表出したウエハを図1に示すような装置に液中に完全に沈める様にセットして、ふっ酸、過酸化水素水、純水の混合液中でエッチング液の脱気をしながら、ウエハを自転させながら、0.25MHz付近の超音波を印加して、ウエハ表面の多孔質Siをエッチングする。これにより、エッチングによる反応生成気体が気泡にならずに済み、多孔質Siを均一に除去できた。

【0112】ふっ酸、過酸化水素水、純水の混合液は、多孔質Siのエッチング液であるが、脱気することにより、エッチング速度を増速でき、上記したような多孔質Siの崩壊を面内、ウエハ間で均一に促進でき、±5%以下に均一化できた。

【0113】単結晶Siはエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされ、完全に除去された。

【0114】非多孔質Si単結晶の該エッチング液に対するエッチング速度は、極めて低く、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム程度)は実用上無視できる膜厚減少である。

【0115】すなわち、Si酸化膜上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。形成された単結晶Si層の膜厚を面内全面について100点を測定したところ、膜厚の均一性は505nm±25nmであった。

【0116】さらに水素中で1100℃で熱処理を1時間施した。表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、5μm角の領域での平均2乗粗さはおよそ0.2nmで通常市販されているSiウエハと同等であった。

【0117】表面平坦化は水素中での熱処理でなくても研磨によっても可能である。

【0118】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結

晶性が維持されていることが確認された。

【0119】酸化膜は、エピタキシャル層表面でなく、第2の基板表面に形成しても、あるいは、その両者に形成しても同様の結果が得られた。

【0120】また、第2の基板として石英等の光透過性ウエハを用いても、本実施例は、同様に実施できた。ただし、石英とSi層との熱膨張係数の差により単結晶Si層にスリップがはいるため、水素中1100℃での熱処理は、温度を1000℃以下に下げて行った。

【0121】同時に第1の基板側に残った多孔質Siもその後、本実施例と同様にして選択エッチングする。その後、水素アニール、あるいは表面研磨等の表面処理を施して再び第1の基板あるいは第2の基板として再利用することができた。

【0122】上記実施例において、多孔質Si上のエピタキシャル成長法は、CVD法、MBE法、スパッタ法、液相成長法、等多種の方法で実施でき、CVD法に限らない。また、多孔質Si上には、GaAs、InP等の単結晶化合物半導体もエピタキシャル成長でき、GaAs on Si、GaAs on Glass (Quartz) 等の高周波デバイス、OEICに適した基板を作製することも出来る。

【0123】また、多孔質Si層の選択エッチング液も弗酸と過酸化水素水との混合液に限らず、エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液、ふっ酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液を、用いることができ、界面活性剤は、例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールである。

【0124】また、エッチング液中に、緩衝剤を添加してもよい。緩衝剤は、例えば弗化アンモニウムである。また、弗酸・硝酸・酢酸の混合液のようなものでも、その膨大な表面積のため選択エッチングできる。

【0125】他の工程についても、この実施例に限られた条件だけでなく、さまざまな条件で実施できる。

【0126】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、エッチング槽中のエッチング溶液中に溶解している気体の濃度を、エッチング中、常時飽和溶解度以下に制御しながら、前記多孔質層をエッチングすることにより、エッチング中に気体が発生しても溶液中に溶け込むため、気泡が発生することがなく、従来のように、被エッチング基体の表面に気泡が付着することにより生じる、エッチングに対する悪影響を防止することができる。

【0127】このように、本発明によれば、多孔質Siのエッチング中の反応生成気体の気泡をほとんど発生させずに除去することが可能になるため、エッチングの効率化と均一化が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のエッチング装置を説明するための模式的断面図である。

【図2】本発明の装置に用いる脱気装置を説明するための模式的断面図である。

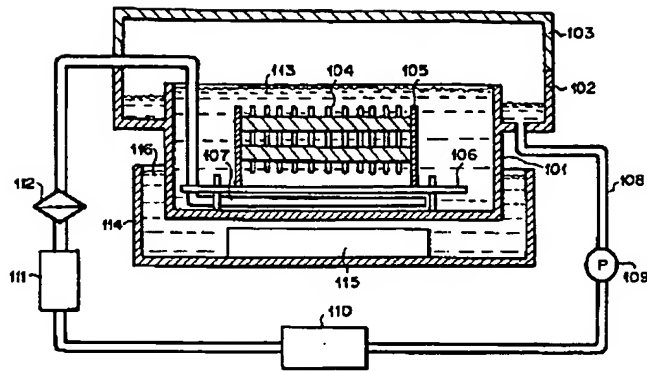
【図3】本発明の工程を説明するための模式的断面図である。

【図4】本発明の工程を説明するための模式的断面図である。

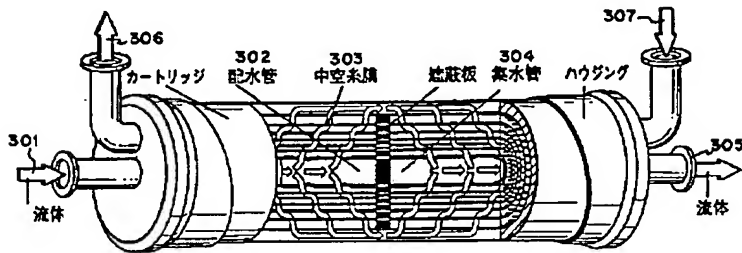
【符号の説明】

101	エッチング槽
102	オーバーフロー槽
103	密閉のふた
104	多孔質層の表出したウエハ
105	ウエハ保持具(キャリア)
106	整流板
107	循環供給口
108	循環ライン
109	循環用ポンプ
110	脱気装置
111	冷熱器
112	薬液フィルター
113	エッチング液
114	超音波槽
115	超音波振動子
116	超音波伝達媒体
210	脱気用ポンプ
301	エッチング液入口
302	配水管
303	中空糸
304	集水管
305	エッチング液出口
306	真空口/純水出口
307	純水入口
401	第1のSi基板
402	多孔質Si層
403	単結晶半導体層
404	絶縁層
405	第2の基板

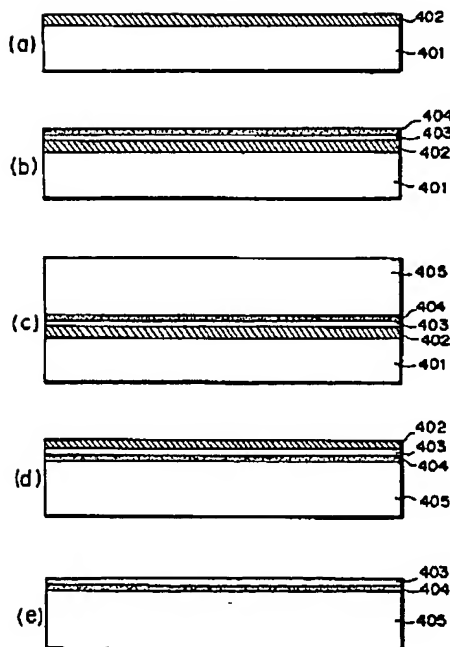
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

